

File 351:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200336
(c) 2003 Thomson Derwent

7/5/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009099384

WPI Acc No: 1992-226814/199228

XRAM Acc No: C92-102524

XRPX Acc No: N92-172370

Acryloyl functional polyester prepn., used as film formers - by esterifying carboxylic acid, alcohol and acrylic acid, then neutralising catalyst used, etc.

Patent Assignee: SYNTHOPOL CHEM KOCH GMBH & CO KG (SYNT-N)

Inventor: MISCHKE P

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4040290	A	19920702	DE 4040290	A	19901217	199228 B
DE 4040290	C2	19960515	DE 4040290	A	19901217	199624

Priority Applications (No Type Date): DE 4040290 A 19901217

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 4040290	A		7	C08G-063/21	
------------	---	--	---	-------------	--

DE 4040290	C2		9	C08G-063/21	
------------	----	--	---	-------------	--

Abstract (Basic): DE 4040290 A

Prepn. of polyesters (polyester acrylates) from polycarboxylic acids, opt. hydroxycarboxylic acids, polyhydroxy cpds., and acrylic acids comprises (a) azeotropically esterifying in a mixt. of one or more di- or higher functional carboxylic acids, partially or totally in anhydride form, one or more di- or higher functional hydroxy cpds. and acrylic acid, in a ratio of COOH(total):OH:acrylic acid or 1:0.9-1.5:0.2-0.7 with the addn. of solvent (mixt.) as drug aid, a crosslinking catalyst and a polymerisation inhibitor or a combination of several polymerisation inhibitors under an air inlet at 60-150 deg.C to a constant acid number; and (b) reacting the prod. to an acid number of less than 10, pref. less than 5, after adding a carboxy-epoxy catalyst and a mono- or higher functional epoxy cpd. (mixt.) at 50-150 deg.C and the solvent (mixt.) is distilled off.

USE/ADVANTAGE - The prepn. is simpler, the time taken is reduced, the prod. has high acryloyl content or high functionality at relatively low viscosity. UV irradiation gives hard adhesion-free and highly crosslinked films. The polyester acrylates are useful as film-formers for UV and electron hardenable coating materials.

Dwg.0/0

Title Terms: ACRYLYL; FUNCTION; POLYESTER; PREPARATION; FILM; FORMER; ESTERIFICATION; CARBOXYLIC; ACID; ALCOHOL; ACRYLIC; ACID; NEUTRALISE; CATALYST

Derwent Class: A23; G02; P42

International Patent Class (Main): C08G-063/21

International Patent Class (Additional): B05D-001/00; B05D-007/26;

C08G-063/60; C08G-063/91; C08J-003/24; C08J-003/28; C08L-067-07;
C09D-004/02; C09D-167/02; C09D-167/07
File Segment: CPI; EngPI



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift
⑩ DE 40 40 290 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 40 40 290.8
㉑ Anmeldetag: 17. 12. 90
㉒ Offenlegungstag: 2. 7. 92

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 G 63/21
C 08 G 63/60
C 08 G 63/91
// C 08J 3/28,3/24,
C 08L 67:07,C09D
167/07,B05D 1/00,
7/26

DE 40 40 290 A 1

㉗ Anmelder:
Synthopol Chemie Dr.rer.pol. Koch GmbH & Co KG,
2150 Buxtehude, DE

㉘ Erfinder:
Mischke, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 2150 Buxtehude, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von acryloyl-funktionellen Polyestern (Polyesteracrylaten)

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von Polyesteracrylaten, welche sich als Filmbildner für UV- und elektronenstrahl-härtbare Beschichtungsstoffe eignen.

Das Verfahren umfaßt die azeotrope Veresterung eines Gemisches aus mehrwertigen Carbonsäuren, mehrwertigen Alkoholen und Acrylsäure zu einem sauren, noch unumgesetzte Carboxylgruppen enthaltenden Rohprodukt, welches - gegebenenfalls nach Neutralisation des Veresterungskatalysators - mit einer ein-, zwei- oder höherfunktionellen Epoxyverbindung oder einem Gemisch von Epoxyverbindungen bis zur gewünschten niedrigen End-Säurezahl umgesetzt und vor, während oder nach der Umsetzung mit der Epoxyverbindung destillativ vom Schlepptmittel befreit wird.

DE 40 40 290 A 1

Beschreibung

Die Verwendung von acryloylfunktionellen Polyestern (Polyesteracrylaten) als Filmbildner für strahlungshärtbare Beschichtungsstoffe ist seit langem Stand der Technik; vergl. z. B. FR-OS 20 16 568, DE-OS 22 61 612, DE-OS 28 38 691.

Die grundlegende Schwierigkeit bei der Veresterung mit Acrylsäure ist, daß wegen den zur Verhinderung einer vorzeitigen Polymerisation notwendigen milden Veresterungsbedingungen ein Rest an unumgesetzter Acrylsäure im Reaktionsprodukt verbleibt, der sich nachteilig auf die Verarbeitungs- und Filmeigenschaften des Beschichtungsstoffes auswirkt.

Die klassischen Methoden zur Entfernung der unumgesetzten Acrylsäure sind erstens wäßrige Waschprozesse — beschrieben z. B. in der DE-AS 20 03 579 und der Technischen Information, Broschüre Nr. 0034, R8 der Firma PERSTORP AB (Schweden) — und zweitens das Herausdestillieren der Acrylsäure im Vakuum (z. B. in US-PS 41 30 518).

Die Nachteile der Waschprozesse sind vor allem das Entstehen von viel unbrauchbarer Waschlösung, Trennprobleme infolge Emulsionsbildung und der Anfall von hochbelastetem Industrieabwasser.

Das Herausdestillieren der Acrylsäure gelingt — selbst bei mehrstündigem Evakuieren und hoher Temperatur — nur sehr unvollständig.

In der Europäischen Patentanmeldung 00 54 105 sowie in DE-OS 33 16 593 und 38 36 370 wird als dritter Weg zur Beseitigung der restlichen, freien Acrylsäure die Umsetzung des sauren Rohproduktes mit Epoxyverbindungen beschrieben.

Die genannten Schriften beschreiben jedoch ausschließlich Dreistufensynthesen, wobei in erster Stufe ein hydroxylgruppenhaltiger Polyester (Polyesterpolyol) als Vorprodukt hergestellt, in zweiter Stufe dieser Polyester acyliert und in dritter Stufe mit der Epoxyverbindung umgesetzt wird.

Der Nachteil dieser Verfahrensweise ist der durch die Dreistufigkeit gegebene hohe Syntheseaufwand, der dadurch verstärkt wird, daß die als Alkoholkomponente zur Veresterung mit Acrylsäure dienenden Polyesterpolyole hohe Hydroxylgehalte aufweisen müssen, was entsprechend hohe Viskositäten und/oder mangelhafte Löslichkeit dieser Vorprodukte in unpolaren Schleppmitteln (Kohlenwasserstoffen) mit sich bringt.

Aufgabe dieser Erfindung ist,

1. das Herstellungsverfahren für Polyesteracrylate wesentlich zu vereinfachen;
2. die Herstellungsdauer zu verkürzen;
3. den notwendigen betrieblichen Überwachungsaufwand des Verfahrens zu reduzieren;
4. die bei der Herstellung entstehende Umweltbelastung herabzusetzen;
5. auf einfache Weise hohe Acryloyl-Gehalte bzw. hohe Funktionalitäten bei relativ niedrigen Viskositäten der Polyesteracrylate zu erzielen.

Die vorstehenden Aufgaben werden durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von acryloyl-funktionellen Polyestern (Polyesteracrylaten) aus Polycarbonsäuren, gegebenenfalls Hydroxycarbonsäuren, Polyhydroxyverbindungen und Acrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Eintopfverfahren

- a) ein Gemisch aus einer oder mehreren zwei- oder höherfunktionellen Carbonsäure(n), die auch teilweise oder vollständig in Anhydrid-Form vorliegen kann bzw. können,
- einer oder mehreren zwei- oder höherfunktionellen Hydroxyverbindung(en) und Acrylsäure

im Molverhältnis $\text{COOH(gesamt)} : \text{OH} : \text{Acrylsäure} = 1 : 0,9 - 1,5 : 0,2 - 0,7$

nach Zusatz eines als Schleppmittel (Azeotrop-Bildner) dienenden Lösemittels oder Lösemittelgemisches, eines Veresterungskatalysators und eines Polymerisationsinhibitors oder einer Kombination mehrerer Polymerisationsinhibitoren unter gelindem Lufteinleiten bei 60 bis 150°C bis zur Konstanz der Säurezahl azeotrop verestert,

b) die erhaltene Veresterungsprodukt-Lösung nach Zusatz eines Carboxy-Epoxy-Katalysators mit einer ein- oder höherfunktionellen Epoxyverbindung oder eines Gemisches von Epoxyverbindungen zwischen 50 und 150°C bis zu einer Säurezahl von unter 10, vorzugsweise unter 5, umgesetzt und das Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vor, während oder nach der Umsetzung, gegebenenfalls im Vakuum, abdestilliert.

Weitere Ausbildungen der Erfindung sind in den Ansprüchen 2 bis 9 gegeben.

In die Gruppe der Polycarbonsäuren gehören zwei- oder höherfunktionelle Carbonsäuren, die gegebenenfalls auch in Form ihrer Anhydride vorliegen können. Beispiele sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- oder Hexahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azela-insäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Trimellitsäure, Citronensäure, Weinsäure.

Als zwei- oder höherfunktionelle Hydroxyverbindungen seien beispielsweise genannt: Ethylenglycol, Di- und Triethylenglycol, 1,2- und 1,3-Propandiol (Propylenglycole), Di- und Tripropylenglycol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2- und 1,3-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, Neopentylglycol, Dimethylolcyclohexan, Trimethylolathan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Glycerin, Pentaerythrit, Di-(tri-

methylopropan), Di-(pentaerythrit), Sorbitol.

Weitere einsetzbare multifunktionelle Hydroxyverbindungen sind die niedermolekularen Addukte von Ethylen- oder Propylenoxid an die vorstehend genannten mehrwertigen Alkohole.

Zusätzlich zu den multifunktionellen Carbonsäuren und Hydroxyverbindungen sind als Polyester-Rohstoffe auch Hydroxycarbonsäuren, die gegebenenfalls auch als Lacton vorliegen können, einsetzbar. Beispiele sind ϵ -Caprolacton und Dimethylpropionsäure.

Als Schleppmittel zum selektiven Auskreisen des Reaktionswassers sind zahlreiche Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische sowohl aromatischer als auch aliphatischer und cycloaliphatischer Natur geeignet. Beispiele sind Toluol, Xylol(e), n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, handelsübliche Kohlenwasserstoffgemische wie z. B. Petrolether, Petroleumbenzine, Ligroin und sogenannte Spezialbenzine (Siedegrenzen 70 bis 140°C).

Toluol ist für die Herstellung von Polyesteracrylaten das weitaus gängigste Schleppmittel und auch für das hier beschriebene Verfahren besonders geeignet.

Die Menge an zuzusetzendem Schleppmittel liegt im Bereich von 5 bis 100%, bei Toluol vorzugsweise zwischen 30 und 50% der Einwaage der Polyester-Rohstoffe (Ausgangsstoffe).

Beispiele für Veresterungskatalysatoren sind starke Säuren wie Schwefelsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäure. Die zuzusetzende Menge liegt zwischen 0,1 und 3% der Rohstoff-Einwaage; für p-Toluolsulfonsäure erwiesen sich 0,5 bis 1,5% als optimal.

Der saure Veresterungskatalysator kann nach Abschluß der azeotropen Veresterung (Stufe a) neutralisiert werden. Geeignete Neutralisationsmittel sind z. B. Alkalihydroxide oder -carbonate und tertiäre Amine, vorzugsweise eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) enthaltende tertiäre Amine wie z. B. N,N-Dimethyl-aminoethanol.

Im Falle der Neutralisation der Katalysatorsäure mit einem tertiären Amin wie z. B. N,N-Dimethyl-aminoethanol katalysiert dieses die Carboxy-Epoxy-Reaktion der Stufe b.

Die vorzeitige Polymerisation der Acrylsäure sowie ihrer Reaktionsprodukte im Reaktionsgemisch wird überwiegend durch den Zusatz von Inhibitoren verhindert. Neben Hydrochinon eignen sich auch Verbindungen vom Typ der Hydrochinonmonoalkylether, des 2,6-Di-tert.-butylphenols, der N-Nitrosamine, der Phenothiazine und der Phosphorsäureester, welche allein oder auch in Kombinationen eingesetzt werden können, zur Inhibierung. Je nach Wirksamkeit liegt die zuzusetzende Inhibitormenge zwischen 0,001 und 2% der Rohstoff-Einwaage.

Zusätzlich zur Inhibierung durch vorstehend genannte Inhibitoren ist es zweckmäßig, durch oder über das Reaktionsgemisch einen schwachen Strom aus Luft, Sauerstoff oder einem Luft-/Stickstoff-Gemisch zu leiten, um die Polymerisation der freien Acrylsäure vor allem im Brüdensystem zu verhindern.

Zum Erzielen der gewünschten niedrigen Säurezahl des Endproduktes wird das saure Polyesteracrylat-Rohprodukt, welches in Abhängigkeit von den eingesetzten Rohstoffen, ihren Mengenverhältnissen sowie den Reaktionsbedingungen mit einer Säurezahl zwischen 10 und 50 (bezogen auf den Rückstand nach Einengen im Vakuum) anfällt, mit einer Epoxyverbindung oder einem Gemisch mehrerer Epoxyverbindungen bei höherer Temperatur, vorzugsweise bei 100 bis 130°C, umgesetzt, bis die gewünschte Säurezahl erreicht ist. Im allgemeinen ist hierzu eine Umsetzungszeit zwischen 1 bis 10 Stunden erforderlich; maßgebend ist jedoch das Erreichen der geforderten Säurezahl. Beispiele für geeignete Epoxyverbindungen sind epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren und Glycidylester aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Polyole. Besonders geeignet sind Epoxidharze vom Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Typ sowie Glycidylether multifunktionaler Alkohole, z. B. des Butandiols, des Glycerins und des Pentaerythrits. Beispiele für Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Handelsprodukte sind die Epikote®-Typen 812, 828 und 162 der Firma Shell sowie die vergleichbaren Produkte anderer Hersteller. Die Menge an zuzusetzender Epoxyverbindung sollte dem Säuregehalt des Rohproduktes vorzugsweise äquivalent sein, kann aber auch niedriger oder — z. B. zur Erhöhung des haftungsverbessernden Rest-Epoxidanteils im Endprodukt — höher gewählt werden.

Die Umsetzung zwischen den Carboxy- und den Epoxy-Gruppen ist relativ träge. Man setzt dem Reaktionsgemisch deshalb katalytisch wirkende Stoffe in Mengen bis zu 2% der Gesamtmasse zu. Beispiele für derartige Carboxy-Epoxy-Katalysatoren, die einzeln oder in Kombinationen eingesetzt werden können, sind Triphenylphosphin, quarternäre Ammoniumsalze, tertiäre Amine, Thioether wie z. B. Thiodiglycol, Dimethylsulfid, Dihydsulfid und bestimmte Metallverbindungen wie z. B. Chrom(III)-octoat. Ist ein tertiäres Amin bereits zur Neutralisation des sauren Veresterungskatalysators nach Stufe a zugesetzt worden, so ist der Zusatz eines weiteren Carboxy-Epoxy-Katalysators nicht erforderlich.

Von großer Bedeutung in Hinblick auf die Applikationseigenschaften des strahlungshärtbaren Beschichtungstoffes ist die Viskosität des als Filmbildner eingesetzten Polyesteracrylates. Sie soll einerseits niedrig liegen, andererseits aber noch so hoch sein, daß die Filme nach Bestrahlung ausreichend hart, klebfrei und widerstandsfähig sind. Die Viskosität der Polyesteracrylate ist von mehreren Faktoren wie der mittleren molaren Masse, dem Verzweigungsgrad, der Hydroxylzahl u. a. m. abhängig. Der Verzweigungsgrad wird hauptsächlich durch das Verhältnis von zwei- zu höherfunktionellen Ausgangsstoffen (Rohstoffen) bestimmt. Für das optimale Äquivalentverhältnis von zwei- zu dreifunktionellen Ausgangsstoffen, d. h. ohne Berücksichtigung der Acrylsäure und der später zuzugebenden Epoxyverbindung(en), wurde ein Bereich von 4 : 1 bis 1,5 : 1 gefunden.

Die in der beschriebenen Weise hergestellten Polyesteracrylate stellen gelbliche bis braune, in der Regel klare Massen mit Viskositäten zwischen 5 und 50 Pa · s bei 23°C dar. Sie härten unter Einwirkung von Elektronenstrahlen oder — nach Zusatz geeigneter Photoinitiatoren wie Benzophenon-Amin-Kombinationen, Acyldiphenylphosphinoxiden oder vorzugsweise α -spaltbarer Carbonylverbindungen wie z. B. Acetophenon-Derivaten — durch UV-Bestrahlung schnell zu harten, klebfreien und hoch vernetzten Filmen aus.

Die Verarbeitung zu strahlungshärtbaren Überzugsmitteln bzw. Lacken erfolgt nach den an sich bekannten Verfahren.

Zur genauen Einstellung der Viskosität sowie der Filmeigenschaften können dem Polyesteracrylat die dem Fachmann gut bekannten Reaktiv-Verdüner, überwiegend vom Acrylat-Typ, zugesetzt werden. Beispiele sind 1,4-Butandiolacrylat, 1,6-Hexandiolacrylat, Di-, Tri- und Tetraethylenglycoldiacrylat, Di- und Tripropylenglycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythrittri- und -tetraacrylat, Acrylsäureester von propoxyliertem Trimethylolpropantriacrylat, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester von einwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen wie z. B. 2-Ethylhexyl(meth)acrylat oder Cyclohexyl(meth)acrylat und N-Vinylpyrrolidon. Auch der Zusatz kleiner Mengen nichtreaktiver Lösemittel wie z. B. Methylisobutylketon oder Butylacetat ist möglich.

Weiterhin können die Beschichtungsstoffe neben dem Polyesteracrylat-Bindemittel auch andere strahlungshärtbare, chemisch-reaktive oder physikalisch trocknende Filmbildner oder Vernetzer, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente und die in der Lack- und Druckfarbenchemie üblichen Hilfsstoffe (Additive) wie Thixotropier-, Glätt-, Mattierungs-, Verlaufmittel und Entschäumer enthalten.

Die Applikation kann nach den in der Lack- und Farbentechnologie üblichen Methoden wie Walzen, Spritzen, Gießen u. ä. erfolgen. Bevorzugte Substrate sind Holz, holzähnliche Werkstoffe wie Furniere und Spanplatten sowie Papier und Pappe.

Das Verfahren der Erfindung wird durch die folgenden Beispiele verdeutlicht, jedoch ohne dieses dadurch zu beschränken.

Beispiel 1

Polyesteracrylat 1

In einer mit einem Wasserabscheider versehenen Reaktionsapparatur wird eine Mischung aus 154 Teilen (die Angabe "Teile" bedeutet in dieser Schrift stets Gewichtsteile) Phthalsäureanhydrid, 228 Teilen Adipinsäure, 268 Teilen Trimethylolpropan, 258 Teilen 1,4-Butandiol, 375 Teilen Acrylsäure, 520 Teilen Toluol, 10,4 Teilen p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 5,2 Teilen Hydrochinon unter gelindem Lufteinleiten und Rühren 8 Stunden bei starkem Rückfluß (Kreislauf) gehalten, wobei sich 156 Teile acrylsäurehaltiges Wasser abscheiden und die Säurezahl der Reaktionslösung auf 17 fällt. Die Siedetemperatur steigt auf 129°C. 1354 Teile der erhaltenen Rohester-Lösung werden dann zum Abdestillieren des Toluols unter kräftigem Rühren 30 Minuten bei 130°C/33 hPa (Wasserstrahlvakuum) gehalten. Es verbleiben 1052 Teile Rückstand mit der Säurezahl 20. Man gibt 70,2 Teile Epikote® 828 (Epoxidharz der Fa. Shell, EEW 190) und 3,2 Teile Triphenylphosphin zu und hält unter Rühren 2 Stunden bei 120°C.

Das erhaltene Endprodukt hat folgende Daten:

Nichtflüchtiger Anteil 94%, Viskosität (23°C) 15,2 Pa · s, Säurezahl 3,5 (mg KOH/g), Hydroxylzahl 66 (mg KOH/g).

Beispiel 2

Polyesteracrylat 2a

In einer mit einem Wasserabscheider versehenen Reaktionsapparatur wird eine Mischung aus 193 Teilen Phthalsäureanhydrid, 190 Teilen Adipinsäure, 62 Teilen Ethandiol (Ethylenglycol) und 37 Teilen Toluol eine Stunde bei Rückfluß (Kreislauf), ca. 175°C, gehalten, wobei sich 21 Teile Wasser abscheiden. Man läßt bis ca. 100°C abkühlen und verestert nach Zusatz von 220 Teilen 1,6-Hexandiol, 268 Teilen Trimethylolpropan, 375 Teilen Acrylsäure, 483 Teilen Toluol, 10,4 Teilen p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 5,2 Teilen Hydrochinon unter gelindem Lufteinleiten in der üblichen Weise 8 Stunden azeotrop weiter, wobei 134 Teile acrylsäurehaltiges Wasser abdestillieren und die Säurezahl der Reaktionslösung auf 25 fällt. Die Siedetemperatur steigt auf 128°C. Nach 30minütigem Einengen bei 130°C/33 hPa unter starkem Rühren verbleiben 1127 Teile Rückstand mit der Säurezahl 29.

Zu 500 Teilen des Rückstandes gibt man 48,3 Teile Epikote® 828 (Epoxidharz der Fa. Shell, EEW 190) und 1,5 Teile Triphenylphosphin und läßt 5 Stunden bei 120°C rühren.

Das erhaltene Endprodukt hat folgende Daten:

Nichtflüchtiger Anteil 96%, Viskosität (23°C) 21,4 Pa · s, Säurezahl 5,1 (mg KOH/g), Hydroxylzahl 79 (mg KOH/g).

Beispiel 3

Polyesteracrylat 2b

Die Herstellung des Rohproduktes erfolgt wie bei Polyesteracrylat 2a. Dann verfährt man folgendermaßen: Zu 500 Teilen des nach Einengen erhaltenen Rückstandes mit der Säurezahl 29 gibt man 48,3 Teile Epikote® 828 (Epoxidharz der Fa. Shell, EEW 190) und 2,16 Teile N,N-Dimethyl-aminoethanol (N,N-Dimethyl-ethanolamin) und läßt 2 Stunden bei 120°C rühren.

Das erhaltene Endprodukt hat folgende Daten:

Nichtflüchtiger Anteil 96%, Viskosität (23°C) 30,4 Pa · s, Säurezahl 2,8 (mg KOH/g), Hydroxylzahl 84 (mg KOH/g).

Beispiel 4

Polyesteracrylat 3

In einer mit einem Wasserabscheider versehenen Reaktionsapparatur wird eine Mischung aus 59,2 Teilen Phthalsäureanhydrid, 58,8 Teilen Maleinsäureanhydrid, 127 Teilen Diethylenglycol, 93,9 Teilen Trimethylolpropan, 144 Teilen Acrylsäure, 200 Teilen Toluol, 4,0 Teilen p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 2,0 Teilen Hydrochinon 8 Stunden unter gelindem Lufteinleiten und Rühren bei starkem Rückfluß (Kreislauf) gehalten, wobei sich 52 Teile acrylsäurehaltiges Wasser abscheiden und die Säurezahl der Reaktionslösung auf 21 fällt. Die Siedetemperatur steigt auf 127°C. Nach 30minütigem Einengen bei 130°C/33 hPa unter kräftigem Rühren verbleiben 408 Teile Rückstand mit der Säurezahl 26. Man gibt 35,7 Teile Epikote® 828 (Epoxidharz der Fa. Shell, EEW 190) und 1,22 Teile Triphenylphosphin zu und hält unter Rühren 2 Stunden bei 120°C.

Das erhaltene Endprodukt hat folgende Daten:

Nichtflüchtiger Anteil 95%, Viskosität (23°C) 31,0 Pa · s, Säurezahl 3,2 (mg KOH/g), Hydroxylzahl 82 (mg KOH/g).

Beispiel 5

Polyesteracrylat 4

In einer mit einem Wasserabscheider versehenen Reaktionsapparatur wird eine Mischung aus 51,2 Teilen Trimellitsäure, 87,7 Teilen Adipinsäure, 140 Teilen 1,4-Butandiol, 35,8 Teilen Trimethylolpropan, 144 Teilen Acrylsäure, 200 Teilen Toluol, 4,0 Teilen p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 2,0 Teilen Hydrochinon 10 Stunden unter gelindem Lufteinleiten und Rühren bei starkem Rückfluß (Kreislauf) gehalten, wobei sich 65 Teile acrylsäurehaltiges Wasser abscheiden und die Säurezahl der Reaktionslösung auf 26 fällt. Die Siedetemperatur steigt auf 124°C. 541 Teile der erhaltenen Rohester-Lösung werden dann zum Abdestillieren der flüchtigen Anteile ca. 45 Minuten bei 130°C/33 hPa kräftig gerührt, wonach 353 Teile Rückstand mit der Säurezahl 38,5 verbleiben. Man gibt 46,0 Teile Epikote® 828 (Epoxidharz der Fa. Shell, EEW 190) und 1,06 Teile Triphenylphosphin zu und hält unter Rühren 2 Stunden bei 120°C.

Das erhaltene Endprodukt hat folgende Daten:

Nichtflüchtiger Anteil 90%, Viskosität (23°C) 10,1 Pa · s, Säurezahl 4,9 (mg KOH/g), Hydroxylzahl 61 (mg KOH/g).

Beispiel 6

Polyesteracrylat 5

In einer mit einem Wasserabscheider versehenen Reaktionsapparatur wird eine Mischung aus 74,1 Teilen Phthalsäureanhydrid, 73,1 Teilen Adipinsäure, 70,6 Teilen Glycerin und 17 Teilen Toluol eine Stunde bei Rückfluß (Kreislauf), ca. 175°C, gehalten, wobei sich 16,5 Teile Wasser abscheiden. Man läßt bis ca. 100°C abkühlen und verestert nach Zusatz von 99,1 Teilen 1,4-Butandiol, 144 Teilen Acrylsäure, 183 Teilen Toluol, 4,0 Teilen p-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 2,0 Teilen Hydrochinon unter gelindem Lufteinleiten 10 Stunden in der üblichen Weise azeotrop weiter, wobei 40 Teile acrylsäurehaltiges Wasser abdestillieren und die Säurezahl der Reaktionslösung auf 42 fällt. Die Siedetemperatur steigt auf 122°C. Nach ca. 45minütigem Einengen bei 130°C/33 hPa unter starkem Rühren verbleiben 372 Teile Rückstand mit der Säurezahl 32. Man gibt 50,5 Teile Epikote® 828 (Epoxidharz der Fa. Shell, EEW 190) und 1,12 Teile Triphenylphosphin zu und hält unter Rühren 8 Stunden bei 120°C.

Das erhaltene Endprodukt hat folgende Daten:

Nichtflüchtiger Anteil 89%, Viskosität (23°C) 14,5 Pa · s, Säurezahl 5,5 (mg KOH/g), Hydroxylzahl 116 (mg KOH/g).

Vergleichsbeispiel zum Nachweis der Erfindungshöhe

Polyesteracrylat 6 nach nicht patentgemäßem, dreistufigem Verfahren

(Hinweis: Versucht wurde hier, ein dem Polyesteracrylat 1 zusammensetzungsmäßig analoges Produkt nach dem dreistufigen Syntheseweg Polyesterpolyol — Polyesteracrylat-Rohprodukt (sauer) — Polyesteracrylat-Endprodukt herzustellen. Dabei zeigte sich im wesentlichen folgendes:

Die Hydroxylzahl des Polyesterpolyols liegt ca. 27% unter dem theoretisch erwarteten Wert, weshalb auch die zur Acrylierung eingesetzte Acrylsäuremenge um 27% niedriger als bei Polyesteracrylat 1 gewählt werden muß. Der Umsatz der Acrylsäure ist wesentlich unvollständiger als bei Polyesteracrylat 1.

Die gesamte Veresterungsdauer ist über dreimal (!) so lang wie bei Polyesteracrylat 1.)

In einer mit einem Wasserabscheider versehenen Reaktionsapparatur wird eine Mischung aus 59,2 Teilen Phthalsäureanhydrid, 87,7 Teilen Adipinsäure, 103 Teilen Trimethylolpropan, 99,1 Teilen 1,4-Butandiol, 70 Teilen Toluol und 4,0 Teilen p-Toluolsulfonsäure-monohydrat unter schwachem Stickstoffüberleiten 9 Stunden lang bei starkem Rückfluß (Kreislauf) gehalten, wobei sich 35 Teile Wasser abscheiden und die Säurezahl auf 14 fällt. Die erhaltene Lösung des Polyesterpolyols hat folgende Daten:

Nichtflüchtiger Anteil 82%, Viskosität (23°C) 1,25 Pa · s, Säurezahl 14,3 (mg KOH/g), Hydroxylzahl 264 (mg

KOH/g).

323 Teile der Polyesterpolyol-Lösung werden mit 86,5 Teilen Acrylsäure, 130 Teilen Toluol und 1,2 Teilen Hydrochinon versetzt und unter gelindem Lufteinleiten weitere 18 Stunden bei starkem Rückfluß (Kreislauf) gehalten, wobei sich 11 Teile acrylsäurehaltiges Wasser abscheiden und die Säurezahl auf 60 fällt. Die Siedetemperatur steigt auf 117°C. Nach 30minütigem Einengen bei 130°C/27 hPa unter kräftigem Rühren verbleiben 298 Teile Rückstand mit der Säurezahl 20. Man gibt 20,0 Teile Epikote® 828 (Epoxidharz der Fa. Shell, EEW 190) und 0,90 Teile Triphenylphosphin zu und hält unter Rühren 3 Stunden bei 120°C.

Das erhaltene Endprodukt hat folgende Daten:

Nichtflüchtiger Anteil 98%, Viskosität (23°C) > 51 Pa · s, Säurezahl 5,3 (mg KOH/g), Hydroxylzahl 121 (mg KOH/g).

UV-Härtung der Polyesteracrylate 1 bis 6

Aus den Polyesteracrylaten 1 bis 6 werden Klarlacke nach folgender Rezeptur hergestellt:

Polyesteracrylat	80 Teile
Dipropylenglycoldiacrylat	20 Teile
Darocur® 1173 (Photoinitiator der Fa. Merck)	4 Teile
Byk® 020 (Entschäumer der Fa. Byk-Chemie)	0,2 Teile

(Zur weiteren Viskositätsniedrigung setzt man — je nach Viskosität des Polyesteracrylates — zwischen 10 und 20% Methylisobutylketon zu.)

Nach Aufziehen je eines 120 µm dicken Filmes auf eine Milchglasscheibe und 5minütigem Abdunsten wird mit 120 W/cm (H-Strahler F300, elektrodenloses Fusion®-System, Fa. Eltosch) und 5 m/min Vorschub unter Luftzutritt einmal bestrahlt.

Die Filme sind sofort nach der Bestrahlung voll ausgehärtet und klebfrei.

Filmeigenschaften: siehe Tabelle

Tabelle

Eigenschaften der gehärteten Lackfilme auf Glas

	Klarlack aus Polyesteracrylat						
	1	2a	2b	3	4	5	6
Qual. Beurteilung ¹⁾	spr.	mäßig el.	spr.	spr.	spr.	mäßig el.	weich-el.
Pendelhärte (König)							
nach 4 h (s)	49	41	39	77	71	34	31
nach 3 d (s)	52	unverändert					18
Härte mit Härteprüfstab Modell 318 (Erichsen) ²⁾ (N)	2,5-3	2-2,5	2-2,5	3	2,5-3	2-2,5	ca. 1,5
Beständigkeit gegen Ethanol/Wasser 50 Vol.-% (Note) ³⁾							
nach 1 h	0	0	0	0	0	0	4
nach 4 h	1	2-3	2	2	0	3	>5
nach 8 h	2-3	3	3	3	1-2	5	-

Erläuterungen zur Tabelle:

¹⁾ spr. = spröde, el. = elastisch.

²⁾ Notwendige Kraft (in Newton) zur Erzielung einer schwachen Eindruck-Spur.

³⁾ Note 0: Keine Veränderung erkennbar.

Noten 1-4: Zunehmende Blasenbildung mit Haftungsverlust.

Note 5: Film zerstört und von Glasplatte abgelöst.

Die Tabelle zeigt deutlich, daß die patentgemäß hergestellten Polyesteracrylate 1 bis 5 Filme mit unterschiedli-

chen, jedoch durchweg guten Gebrauchseigenschaften ergeben, während das nicht patentgemäß hergestellte Polyesteracrylat 6 zu einem weichen, wenig widerstandsfähigen Überzug führt.

Hinweise zu den Beispielen

Die Beispiele 1, 4 und 5 beschreiben die Polyesteracrylat-Herstellung gemäß den Ansprüchen 1, 3 und 4. Hervorzuheben ist bei Beispiel 4 die Mitverwendung eines olefinisch-ungesättigten Säureanhydrids (Maleinsäureanhydrid), bei Beispiel 5 der Einsatz eines dreifunktionellen Säurebausteins (Trimellitsäureanhydrid).

Die Beispiele 2 und 6 basieren auf den Ansprüchen 1, 3, 4, 7 und 8. Charakteristisch ist hier die kurzzeitige Vorveresterung des Ethylenglycols bzw. des Glycerins mit wenig Schleppmittel bei hoher Temperatur ohne Veresterungskatalysator.

Beispiel 3 beschreibt ein Verfahren gemäß den Ansprüchen 1, 2, 4, 5, 6, 7 und 8. Der saure Veresterungskatalysator wird hier mit einem tertiären Amin (N,N-Dimethyl-aminoethanol) neutralisiert, welches in der Stufe b die Carboxy-Epoxy-Reaktion katalysiert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von acrylol-funktionellen Polyestern (Polyesteracrylaten) aus Polycarbonsäuren, gegebenenfalls Hydroxycarbonsäuren, Polyhydroxyverbindungen und Acrylsäure, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in einem Eintopfverfahren

- a) ein Gemisch aus
einer oder mehreren zwei- oder höherfunktionellen Carbonsäure(n), die auch teilweise oder vollständig in Anhydrid-Form vorliegen kann bzw. können,
einer oder mehreren zwei- oder höherfunktionellen Hydroxyverbindung(en) und
Acrylsäure

im Molverhältnis $\text{COOH}(\text{gesamt}) : \text{OH} : \text{Acrylsäure} = 1 : 0,9 - 1,5 : 0,2 - 0,7$

nach Zusatz eines als Schleppmittel (Azeotrop-Bildner) dienenden Lösemittels oder Lösemittelgemisches, eines Veresterungskatalysators und eines Polymerisationsinhibitors oder einer Kombination mehrerer Polymerisationsinhibitoren unter gelindem Lufteinleiten bei 60 bis 150°C bis zur Konstanz der Säurezahl azeotrop verestert,

b) die erhaltene Veresterungsprodukt-Lösung nach Zusatz eines Carboxy-Epoxy-Katalysators mit einer ein- oder höherfunktionellen Epoxyverbindung oder eines Gemisches von Epoxyverbindungen zwischen 50 und 150°C bis zu einer Säurezahl von unter 10, vorzugsweise unter 5, umgesetzt und das Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vor, während oder nach der Umsetzung, gegebenenfalls im Vakuum, abdestilliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der saure Veresterungskatalysator nach der Veresterung (Stufe a) mit einer anorganischen oder organischen Base neutralisiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der saure Veresterungskatalysator in der Stufe b durch Umsetzung mit der Epoxyverbindung gebunden wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung von Endprodukt-Viskositäten zwischen 5 und 50 Pa · s bei 23°C das Äquivalentverhältnis von zwei- zu dreifunktionellen Ausgangsstoffen der Stufe a, d. h. ohne Berücksichtigung der Acrylsäure und der Epoxyverbindung(en), im Bereich von 4 : 1 bis 1,5 : 1 liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Anspruch 2 als Neutralisationsmittel verwendete organische Base so ausgewählt wird, daß diese in der Stufe b als Carboxy-Epoxy-Katalysator wirkt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Neutralisationsmittel mindestens ein tertiäres Amin ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung oder Mitverwendung einer Polyhydroxyverbindung, die mit dem Schleppmittel azeotrop abdestillieren kann, diese Polyhydroxyverbindung mit der (den) Polycarbonsäure(n) bzw. dem (den) entsprechenden Anhydrid(en) vorverestert, danach die restlichen Ausgangs- und Hilfsstoffe zusetzt und die Mischung azeotrop fertigverestert.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Vorveresterung ohne Veresterungskatalysator mit einer verringerten Menge Schleppmittel durchführt und danach den Veresterungskatalysator zusammen mit den restlichen Ausgangs- und Hilfsstoffen sowie weiterem Schleppmittel zur Fertigveresterung zugibt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sich unter den eingesetzten Ausgangsstoffen (Rohstoffen) eine oder mehrere Hydroxycarbonsäure(n), gegebenenfalls in Lacton-Form, befinden.

— Leerseite —